

**Method of manufacturing uranium oxide base nuclear fuel pellets**

**Patent number:** FR2599883  
**Publication date:** 1987-12-11  
**Inventor:** PIRSOOL MICHEL  
**Applicant:** FRANCO BELGE FABRIC COMBUSTIBL (FR)  
**Classification:**  
- international: G21C3/62; G21C3/42; (IPC1-7): G21C3/62  
- european: G21C3/62B  
**Application number:** FR19860008380 19860610  
**Priority number(s):** FR19860008380 19860610

**Also published as:**

EP0249549 (A1)  
 US4889663 (A1)  
 EP0249549 (B1)  
 ES2026919T (T)

**Report a data error**

Abstract not available for FR2599883

Abstract of corresponding document: **US4889663**

For manufacturing uranium oxide based nuclear fuel pellets, a fine and reactive U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder is mixed with a fine UO<sub>2</sub> powder obtained by dry conversion. The U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> is obtained by oxidation in air of UO<sub>2</sub> obtained by a dry process, at a temperture less than 800 DEG C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 599 883**

(21) N° d'enregistrement national :

**86 08380**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : G 21 C 3/62.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10 juin 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 11 décembre 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : FRANCO-BELGE DE FABRICATION DE COMBUSTIBLES et SOCIETE URANIUM PECHINEY, FRAMATOME & COGEMA, ET CIE — SOCIETE EN NOM COLLECTIF. — FR.

(72) Inventeur(s) : Michel Pirsool.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

(54) Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde d'uranium.

(57) Pour fabriquer les pastilles frittables, on mélange, à une poudre fine d' $\text{UO}_2$ , de la poudre d'oxyde d'uranium sensiblement à l'état de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , réactive et fine. L' $\text{U}_3\text{O}_8$  est obtenu par oxydation à l'air d' $\text{UO}_2$  obtenu par voie sèche, à une température inférieure à 800 °C.

Application notamment à la fabrication de pastilles frittables à base d' $\text{UO}_2$  obtenu par voie sèche, pour augmenter la solidité des pastilles vertes.

FR 2 599 883 - A1

D

Procédé de fabrication de pastilles de combustible nucléaire à base d'oxyde d'uranium

L'invention concerne les procédés de fabrication  
5 de pastilles frittables à base d'oxyde d'uranium, par compression à froid de poudre constituée en majeure partie de dioxyde d'uranium.

L'invention s'applique essentiellement à la poudre de dioxyde d'uranium obtenue par voie sèche,  
10 (c'est-à-dire par réduction directe de l'hexafluorure en dioxyde). En effet ces poudres obtenues par le procédé de conversion par voie sèche, décrit notamment dans les documents FR-A-2 060 242 et US-A-4 397 824, comportant une hydrolyse à la vapeur d'eau suivie d'une pyrohydrolyse du fluorure d'uranyle  $\text{UO}_2\text{F}_2$  obtenu, ont l'avantage d'être aisément frittables. Mais en contrepartie, les pastilles en cru, dites aussi à l'état vert, obtenues par compression, sont relativement fragiles. Leur manutention est délicate ; les rebuts qui en résultent sont  
15 importants si on ne prend pas de précautions spéciales.

On a proposé divers procédés pour diminuer la fragilité. En particulier, on a cherché à augmenter la densité à l'état vert par accroissement de la pression de compactage, ce qui a l'inconvénient de provoquer une  
25 usure prématuée des matrices de compression. On a également proposé de granuler la poudre avec addition d'un liant d'encollage et/ou de soumettre la poudre à divers traitements (FR-A-2 561 026). Toutes ces solutions présentent des inconvénients. Celles qui font  
30 intervenir de l'eau ou un liant posent des problèmes de criticité. Les procédés ne sont généralement applicables qu'à des lots faibles de produit, ne dépassant pratiquement pas 50 kg.

La fragilité des pastilles à l'état vert  
35 fabriquées par compression de poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue par

conversion en voie sèche peut probablement être attribuée au fait que cette poudre est constituée de fines cristallites plus ou moins arrondies, avec une stoechiométrie en oxygène très faible (rapport O/U de l'ordre de 2,02 à 2,06). Une ré-oxydation de la poudre tend à améliorer la solidité des pastilles. De façon plus précise, l'oxydation superficielle de l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  reditise les grains en des agrégats déchiquetés, ayant des ramifications susceptibles de s'entrelacer. La poudre retrouve alors des propriétés comparables à celles d'une poudre obtenue par voie humide : lors de la mise en forme des pastilles par compression, les grains s'emboîtent et assurent la cohérence.

Mais il est très difficile de réaliser de façon industrielle une oxydation superficielle ménagée de la poudre d' $\text{UO}_2$ . L'oxydation tend à s'emballer jusqu'à ce que la totalité de l'oxyde soit passé à l'état de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , difficilement frittante en pastilles exemptes de fissures, sauf à ajouter à la fabrication une étape de réduction lente et contrôlée au cours du pré-frittage.

De plus, l'oxydation provoque des îlots de  $\text{U}_3\text{O}_8$  qui, lors du frittage, présentent un retrait plus important que les grains d' $\text{UO}_2$ , d'où une texture hétérogène. Il est par ailleurs pratiquement impossible d'effectuer une oxydation ménagée dans le réacteur de conversion directe d' $\text{UF}_6$ , tel que celui décrit dans le brevet US-A-4 397 824 déjà mentionné.

On a par ailleurs l'habitude de recycler les déchets de fabrication des pastilles, tels que les boues de rectification oxydées, les pastilles de rebut, les éclats et les résidus de poudres sous forme d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . Ces poudres oxydées, si elles améliorent légèrement la solidité des pastilles à l'état vert lorsqu'on les mélange à l' $\text{UO}_2$  avant compactage et frittage, ont un effet très défavorable sur la densité et la texture des pastilles

frittées, car l' $U_3O_8$  se présente sous forme de grains denses et grossiers. Le pourcentage d' $U_3O_8$  qu'on recycle de la sorte est couramment limité à 12 % max.

L'invention vise à fournir un procédé de fabrication qui augmente notablement la solidité des pastilles en vert sans pour autant avoir un effet défavorable sur les propriétés des pastilles frittées.

Dans ce but, l'invention propose notamment un procédé suivant lequel on mélange, à une poudre fine d'oxyde d'uranium  $UO_2$ , une proportion inférieure à 40 % en poids de poudre d'oxyde d'uranium sensiblement à l'état de  $U_3O_8$  réactive et ayant une granulométrie inférieure à 350 microns.

La poudre d' $U_3O_8$  est avantageusement obtenue par oxydation à l'air d' $UO_2$ , à une température inférieure à 800°C. Elle doit être menée jusqu'à ce que le rapport O/U corresponde sensiblement à la stoechiométrie de l'oxyde  $U_3O_8$ . Pour éviter le frittage de la poudre d' $U_3O_8$  et garantir une bonne désagglomération de cet  $U_3O_8$  au cours du mélange ultérieur avec la poudre d' $UO_2$ , l'oxydation est de préférence effectuée à une température comprise entre 250°C et 350°C.

L'amélioration de la tenue des pastilles en vert augmente avec la teneur en poudre oxydée. Dans la pratique, il est souhaitable d'utiliser une teneur en  $U_3O_8$  d'au moins 5 % en poids. On diminue ainsi les rebuts et les défauts occasionnés par les manutentions et on augmente le rendement de fabrication.

Le procédé selon l'invention est applicable non seulement à la fabrication de pastilles en oxyde d'uranium, mais aussi à celle de pastilles à oxyde mixte à base d' $UO_2$  dont les plus connus sont de types  $UO_2 - PuO_2$ ,  $UO_2 - ThO_2$ ,  $UO_2 - Gd_2O_3$ .

Dans tous les cas il est nécessaire de réaliser un mélange intime des poudres avant compactage à l'état de pastilles. On peut notamment réaliser ce mélange :

- à partir des poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_3\text{O}_8$  co-broyées dans un broyeur à marteaux,

5 - à partir de poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_3\text{O}_8$  brassées dans un mélangeur à bras et équipé d'une turbine de désagglomération.

Avant mélange, les poudres peuvent être désagglomérées par broyage et/ou tamisage, le résultat recherché étant l'absence d'agglomérats d' $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Dans tous les cas, les mélanges peuvent être 10 réalisés dans des équipements industriels pour obtenir des lots homogènes importants, pouvant dépasser deux tonnes de poudre lorsque l'enrichissement est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de problème de criticité.

15 L'invention propose également un procédé complet de fabrication de pastilles à base de dioxyde d'uranium selon lequel on prépare des pastilles en vert par les étapes décrites ci-dessus, de façon à obtenir des pastilles constituées par un mélange intime d' $\text{UO}_2$  et 20 d' $\text{U}_3\text{O}_8$  sans agglomérats isolés de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Puis on fritte les pastilles vertes à une température permettant d'obtenir la consolidation, habituellement de 1500 à 1800°C lorsque le frittage a lieu en atmosphère réductrice, de 1200 à 1350°C lorsque le frittage a lieu dans 25 une atmosphère légèrement oxydante.

Divers exemples de mise en oeuvre de l'invention seront maintenant donnés, étant entendu qu'ils ne sont nullement limitatifs.

30 Exemple 1 :

L'oxyde de départ, obtenu par voie sèche dans un four du genre décrit dans le brevet US 4 397 824, est une poudre d' $\text{UO}_2$ . La poudre obtenue est séparée en deux portions. L'une des portions, qui représente 19,1% en 35 poids du total, est oxydée par passage dans des nacelles dans un four à 330°C parcouru par de l'air. La durée de

séjour dans le four est de 3 h.

La poudre d' $\text{UO}_2$  restante et la poudre d' $\text{U}_3\text{O}_8$  ainsi obtenue sont calibrées par passage dans un tamiseur rotatif, de type turbocalibreur. Les poudres 5 obtenues sont mélangées dans un mélangeur "NAUTAMIX" de 5000 litres. La dimension de maille du tamis peut aller de 200 à 350 microns.

Le mélange homogénéisé est granulé par précompactage, puis concassage en grains de 800 microns 10 environ, suivant une technique classique. Les granulés sont ensuite comprimés en pastilles d'un diamètre de 10 mm et d'une hauteur de 17 mm.

Une comparaison entre les pastilles en vert ainsi obtenues, sans adjonction de liant, et des pastilles 15 fabriquées à partir d' $\text{UO}_2$  provenant directement du four de conversion et également tamisé, a été effectuée.

Les essais ont montré que les pastilles en vert fabriquées à partir du mélange intime  $\text{UO}_2-\text{U}_3\text{O}_8$  ont une 20 résistance à l'écrasement bien supérieure.

Le test d'écrasement a consisté à mesurer la force nécessaire pour rompre une pastille donnée en la comprimant entre deux plans parallèles (essai brésilien). Pour des pastilles en poudre d' $\text{UO}_2$ , on a obtenu 25 environ 20 daN avec O/U = 2,04. Pour des pastilles en mélange  $\text{UO}_2-\text{U}_3\text{O}_8$ , on est passé à 67 daN pour O/U = 2,15.

Exemple 2 :

Des essais ont été effectués pour déterminer 30 l'incidence de la température d'oxydation de la poudre et l'effet défavorable d'une oxydation à haute température.

Pour cela, on a préparé des mélanges par co-tamisage des mêmes poudres que celles décrites dans 35 l'Exemple 1, mais avec des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  obtenues par oxydation à différentes températures.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau I ci-après. Ils montrent que les avantages du procédé selon l'invention diminuent si la température d'oxydation augmente.

5

TABLEAU I

	% poudre oxydée	t° d'oxydation	O/U du mélange	Résistance des pastilles (daN)
10	24,6	300°C	2,22	65
	24,6	550°C	2,22	45
	24,6	900°C	2,22	23
15	Poudre UO <sub>2</sub>		2,05	18

Exemple 3 :

On a tamisé 1200 kg de poudre d'UO<sub>2</sub> fabriquée par le procédé "voie sèche" décrit dans le document FR-A-2 060 242 au moyen d'un tamiseur à dépression ayant une maille de 104 microns. Une quantité de 25% de la poudre à tamiser a été oxydée à 350°C durant 4 heures, à l'air, puis mélangée à la poudre non oxydée dans un mélangeur à socs de charrue muni d'une turbine de désagglomération, durant 60 minutes. Le mélange UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> obtenu avait un rapport O/U d'environ 2,22.

Le mélange de poudre a été granulé par pré-compactage, puis compactage suivant un processus classique. Les granulés ont été comprimés en pastilles de 10 mm de diamètre et de 15,2 mm de hauteur, ayant une densité en vert de 6,1 g/cm<sup>3</sup>, sur une presse rotative. Les pastilles ont ensuite été frittées à 1700°C pendant 3 heures dans une atmosphère d'hydrogène.

La fragilité des pastilles vertes a été déterminée par abrasion des pastilles dans une cage d'écu-

reuil et mesure de la perte en poids après une rotation de plus de 600 tours. Ce mode de mesure caractérise la fragilité des arêtes, déterminante au cours de la manipulation des pastilles en vert.

5 L'essai de fragilité effectué sur les pastilles en vert préparées à partir du mélange  $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$  a révélé une perte de matière de 6,5%, alors que les pastilles fabriquées en  $\text{UO}_2$  ont subi une perte de 35%.

De plus, la frittabilité du mélange a été améliorée puisqu'on a obtenu une densité de 97,39% de la densité théorique au lieu de 97,19% pour la poudre d' $\text{UO}_2$ .

Exemple 4 :

15 On a mélangé pendant 60 minutes, dans un mélangeur à double vis orbital muni d'une turbine de désagglomération, 700 kg de poudre constitués de :

80% en poids de poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue par voie sèche

20 20% de poudre obtenue par oxydation à 330°C pendant 4 heures de poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue par voie sèche.

Ces poudres avaient été préalablement tamisées à l'aide d'une tamiseuse à dépression à maille de 150 microns.

25 Le mélange a été granulé par pré-compactage et concassage. Les granulés ont été comprimés en pastilles avec divers taux de compression, dans une matrice de 9,90 mm de diamètre pour fabriquer des pièces en vert de 16 mm de haut.

30 Les pastilles ont ensuite été frittées en four continu, par maintien pendant 3,5 heures à la température de frittage de 1760°C.

Les mêmes essais de compactage et de frittage ont été réalisés avec de la poudre d' $\text{UO}_2$ . Les résultats 35 des essais comparatifs sont résumés dans le Tableau II ci-après :

## TABLEAU II

Avec de la poudre d' $\text{UO}_2$ 

5	Pression de compactage (T)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Fragilité des arêtes (%)	Densité (%TD)
10	2,5	5,77	25,4	97,42
	3,5	6,02	19,1	97,63
	4,5	6,29	20,0	97,81
	5,5	6,44	15,5	97,94

15                   Avec de la poudre d' $\text{UO}_2-\text{U}_3\text{O}_8$ 

20	2,5	5,60	11,05	97,31
	3,5	5,90	10,0	97,49
20	4,5	6,11	8,3	97,75
	5,5	6,29	6,1	97,90

On voit que les pastilles en vert faites à partir du mélange  $\text{UO}_2-\text{U}_3\text{O}_8$  sont nettement plus solides. De plus, la frittabilité est légèrement améliorée. En fonction des caractéristiques intrinsèques des oxydes à pastiller et de l'installation de pastillage, on pourra obtenir la solidité optimale pour les pastilles vertes en ajustant la teneur en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et la pression de compactage.

Des essais similaires ont été effectués sur des pastilles comportant, en plus de l'oxyde d'uranium, un oxyde de matériau absorbant (gadolinium). Ces essais ont révélé qu'on conserve les mêmes résultats favorables du double point de vue de la diminution de la fragilité en vert et de l'absence de dégradation du produit fritté.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de pastilles frittées à base de dioxyde d'uranium, suivant lequel on comprime en pastilles, à froid, de la poudre constituée en majeure partie d'oxyde d'uranium, caractérisé en ce qu'on mélange intimement, à la poudre fine d'oxyde d'uranium  $UO_2$ , une proportion inférieure à 40 % en poids de poudre d'oxyde d'uranium sensiblement à l'état de  $U_3O_8$ , réactive, ayant une granulométrie inférieure à 350 microns.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dioxyde d'uranium est du dioxyde d'uranium obtenu par voie sèche.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fabrique la poudre d' $U_3O_8$  par oxydation à l'air d' $UO_2$ , à une température inférieure à 800°C.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la température d'oxydation est comprise entre 250°C et 350°C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en  $U_3O_8$  du mélange comprimé en pastilles est d'au moins 5 % en poids.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudre à base d'oxyde d'uranium est un oxyde mixte à base d' $UO_2$ , de préférence de type  $UO_2-PuO_2$ ,  $UO_2-ThO_2$  ou  $UO_2-Gd_2O_3$ .
7. Procédé de fabrication de pastilles frittées, caractérisé en ce qu'après avoir fabriqué des pastilles en vert par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, on fritte lesdites pastilles en vert à une température de 1500 à 1800°C dans une atmosphère réductrice ou de 1200 à 1300°C dans une atmosphère légèrement oxydante.

8. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 à la fabrication de pastilles frittables à base de dioxyde d'uranium obtenu par voie sèche, pour augmenter la solidité des pastilles vertes.